

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309709

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

C08L 83/05
C08K 3/04
C08L 23/22
C08L 71/02
G03G 15/02
G03G 15/08
G03G 15/16
H01B 1/20
H01B 1/24
H01B 5/16

(21)Application number : 11-120374

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 27.04.1999

(72)Inventor : MANABE TAKAO
SAKAGUCHI MASAFUMI
TAKASE JUNJI

(54) CURABLE CONDUCTIVE COMPOSITION AND CONDUCTIVE RUBBER ROLLER
MADE BY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable conductive composition which can meet the requirement for lowering the hardness of a rubber-like elastic material used for a conductive material without using a large quantity of an oil or the like and which can give a rubber-like elastic material having low hardness with low risk of bleeding or the like, and to obtain a conductive roller with low hardness from the composition.

SOLUTION: The curable conductive composition consists of (A) a saturated hydrocarbon polymer or polyoxyalkylene polymer having at least one alkenyl group capable of undergoing hydrosilylation in the molecule, (B) a compound having 2 to 5 hydrosilyl groups in the molecule, (C) a material for imparting conductivity, such as carbon black, and (D) a hydrosilylation catalyst. This composition is molded around a metal shaft and thermally cured to form the conductive elastic layer of a conductive roller.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.02.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-309709
(P2000-309709A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	2 H 0 0 3
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	2 H 0 3 2
C 0 8 L 23/22		C 0 8 L 23/22	2 H 0 7 7
71/02		71/02	4 J 0 0 2
G 0 3 G 15/02	1 0 1	G 0 3 G 15/02	1 0 1 5 G 3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-120374	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成11年4月27日 (1999.4.27)	(72) 発明者	眞鍋 貴雄 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
		(72) 発明者	坂口 雅史 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
		(74) 代理人	100074561 弁理士 柳野 隆生
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硬化性導電性組成物およびそれを用いた導電性ゴムローラー

(57) 【要約】

【課題】 導電性材料に用いられるゴム状弾性体における低硬度化という問題を、多量のオイル等を用いることなく解決し、ブリード等のリスクの低い低硬度なゴム状弾性体を得ることができる硬化性導電性組成物を得、これから低硬度な導電性ゴムローラーを得る。

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体あるいはポリオキシアルキレン系重合体、

(B) 分子中に2～5個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) カーボンブラックなどの導電性付与物質及び

(D) ヒドロシリル化触媒からなる硬化性導電性組成物を金属シャフトのまわりに成型し、これを加熱硬化させて導電性ローラーの導電性弾性層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分（A）～（D）を必須成分としてなる硬化性導電性組成物。

（A）分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体またはポリオキシアルキレン系重合体

（B）分子中に2～5個のヒドロシリル基を有する化合物

（C）導電性付与物質

（D）ヒドロシリル化触媒

【請求項2】 （A）成分の重合体中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が分子末端に含有されてなる請求項1に記載の硬化性導電性組成物。

【請求項3】 （A）成分がポリイソブチレン系重合体である請求項1または2に記載の硬化性導電性組成物。

【請求項4】 （A）成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰返し単位の総量が50重量%以上である請求項3記載の硬化性導電性組成物。

【請求項5】 （A）成分の重合体が、ポリオキシプロピレン系重合体である請求項1または2に記載の硬化性導電性組成物。

【請求項6】 （B）成分の化合物が、平均して1分子中に2～5個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンである請求項1～5のいずれかに記載の硬化性導電性組成物。

【請求項7】 （B）成分の化合物のケイ素原子結合水素原子が（A）成分のアルケニル基総量に対して0.8～5当量、（C）成分の物質が（A）成分の重合体100重量部に対して0.1～200重量部、（D）成分の触媒が（A）成分の重合体のアルケニル基1モルに対して 10^{-1} ～ 10^{-8} モルの範囲となるように前記（A）～（D）成分を配合してなる請求項1～6のいずれかに記載の硬化性導電性組成物。

【請求項8】 （C）成分の導電性付与物質がカーボンブラックである請求項1～7のいずれかに記載の硬化性導電性組成物。

【請求項9】 硬化後の組成物の硬度（JIS A）が20°以下である請求項1～8のいずれかに記載の硬化性導電性組成物。

【請求項10】 弾性体として請求項1～9のいずれかに記載の硬化性導電性組成物を用いてなる導電性ゴムローラー。

【請求項11】 ローラーの抵抗が 10^7 ～ $10^{11}\Omega$ である請求項10記載の導電性ゴムローラー。

【請求項12】 ローラーの抵抗が 10^3 ～ $10^9\Omega$ である請求項10記載の導電性ゴムローラー。

【請求項13】 ローラーの抵抗が 10^5 ～ $10^{10}\Omega$ である請求項10記載の導電性ゴムローラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は導電性材料に用いられる弾性体を製造するための硬化性導電性組成物およびそれを用いた導電性ゴムローラーに関する。さらに詳しくは、付加型硬化性であって硬化物が低硬度な硬化性導電性組成物およびそれを用いた導電性ゴムローラーに関する。

【0002】

【従来の技術】 導電性材料の1つの用途として、電子写真機やプリンターが有する各種ローラー等が挙げられる。これらローラーの弾性体としては、EPDMやウレタン、NBR、シリコンなどが多く用いられているが、それぞれの弾性体のもつ特性の他に、低硬度化が必要とされるようになってきた。

【0003】 また、飽和炭化水素系重合体あるいはポリオキシアルキレン系重合体を用いた導電性組成物に関しては、すでに特開平8-262866号公報等にて公開されているが、この導電性組成物においては硬度が必ずしも低いものではなく、さらなる低硬度化の必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、導電性材料に用いられるゴム状弾性体における低硬度化という問題を、多量のオイル等を用いることなく解決し、ブリード等のリスクの低い低硬度なゴム状弾性体を得ることができる硬化性導電性組成物およびそれを用いた導電性ゴムローラーを提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体あるいはポリオキシアルキレン系重合体、ヒドロシリル基を有する硬化剤及びヒドロシリル化触媒といった成分からなる硬化性材料において、前記硬化剤としてヒドロシリル基の数が2～5個のものを用いてヒドロシリル化架橋密度を小さくすることにより、低硬度なゴム状弾性体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、下記の成分（A）～（D）を必須成分としてなり、低硬度なゴム状弾性体を得ることができる硬化性導電性組成物およびそれを用いた導電性ゴムローラーである。

（A）分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体またはポリオキシアルキレン系重合体

（B）分子中に2～5個のヒドロシリル基を有する化合物

（C）導電性付与物質

（D）ヒドロシリル化触媒

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の硬化性導電性組成物における（A）成分は、分子中に少なくとも1個のヒドロシ

リル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体またはポリオキシアルキレン系重合体である。ここで、前記アルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基、メタクリル基等が挙げられる。

【0008】(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を重合体末端に導入されていることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、最終的に形成される硬化物の有効網目鎖量が多くなり、高強度のゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0009】本発明で、飽和炭化水素系重合体とは、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が炭化水素基から構成されることを意味する。(A)成分の飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数2~6のオレフィン化合物を主モノマーとして重合させる、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後、水素添加する、などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、ポリイソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソブレン系重合体であるのが望ましい。

【0010】前記ポリイソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をポリイソブチレン系重合体中の好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有してもよい。

【0011】前記イソブチレンと共重合性を有する単量体成分としては、例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -

ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0012】前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記ポリイソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の単量体単位を含有させてもよい。

【0013】また、本発明において(A)成分として用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレン、1,13-テトラデカジエン、1,9-デカジエン、1,7-オクタジエン、1,5-ヘキサジエンのようなポリエン化合物のごとき重合後に2重結合が残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させてもよい。

【0014】前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は、その取り扱いやすさ、硬化後のゴム弾性の点から2000~50000程度であるのが好ましい。

【0015】本発明の硬化性導電性組成物における

(A)成分としての飽和炭化水素系重合体の製造方法としては、特開平3-152164号公報や特開平8-134220号公報に開示されているような、水酸基など官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させ重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するのにアルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシランなどと置換反応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが挙げられる。さらに米国特許第4316973号公報、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているような、単量体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。

【0016】また、本発明で(A)成分の前記ポリオキシアルキレン系重合体とは、主鎖を構成する単位のうち30%以上、好ましくは50%以上がオキシアルキレン単位からなる重合体をいい、オキシアルキレン単位以外に含有される単位としては、重合体製造時の出発物質として使用される、活性水素を2個以上有する化合物、たとえば、エチレングリコール、ビスフェノール系化合

物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどからの単位が挙げられる。なお、ポリオキシプロピレン系重合体の場合には、エチレンオキシド、ブチレンオキシドなどからなる単位との共重合体（グラフト重合体も含む）であつてもよい。

【0017】上記のようなポリオキシアルキレン系重合体の分子量としては、反応性および低硬度化のバランスをよくする観点から、数平均分子量（Mn）で500～50,000、さらには1,000～40,000であることが好ましい。特に、数平均分子量5,000以上のもの、さらには5,000～40,000であるものが好ましい。数平均分子量が500未満の場合、この硬化性組成物を硬化させた場合に十分な機械的特性（ゴム硬度、伸び率）などが得られにくくなる。一方、数平均分子量があまり大きくなりすぎると、分子中に含まれるアルケニル基1個あたりの分子量が大きくなったり、立体障害で反応性が落ちたりするため、硬化が不充分になることが多く、また、粘度が高くなりすぎて加工性が悪くなる傾向にある。

【0018】前記オキシアルキレン系重合体が有するアルケニル基に特に制限はないが、下記一般式（1）、
$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CH}_2-$$
（1）
（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基）で示されるア

ルケニル基が、硬化性に優れる点で特に好ましい。

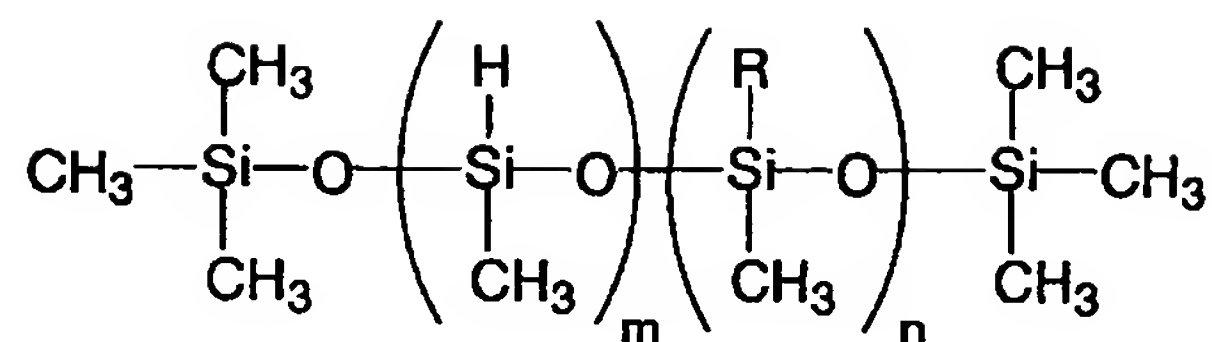
【0019】また、この硬化性組成物の特徴の1つは、硬化後に得られるゴム状弾性体を低硬度に設定しやすいことであり、この特徴を発揮させるにはアルケニル基の数は分子末端に2個以上が好ましく、（A）成分の分子量に比してアルケニル基の数が多くなりすぎると剛直になり、良好なゴム弾性が得られにくくなる。

【0020】本発明の（B）成分であるヒドロシリル基を有する化合物としては、分子内に2～5個のヒドロシリル基を含有するものであれば、その種類に特に制限はない。ここで、前記ヒドロシリル基の数は、ケイ素原子結合水素原子の数で計算するものであり、2個の水素原子が同一ケイ素原子に結合している場合もヒドロシリル基が2個と計算する。

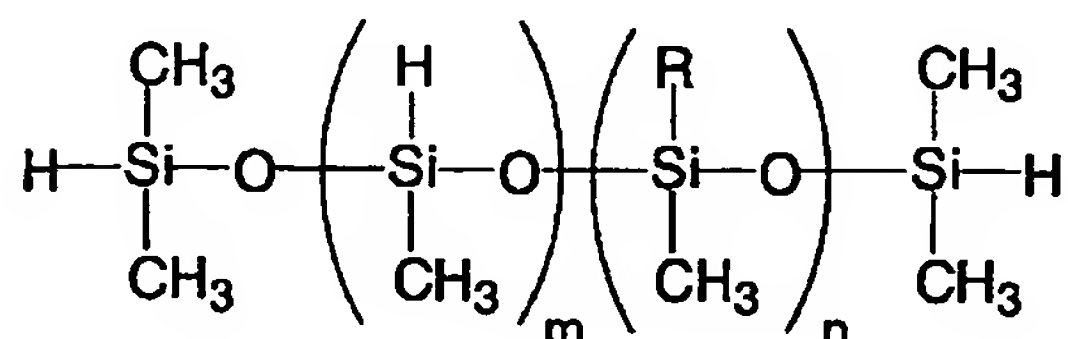
【0021】（B）成分としては、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましいものの一つとして挙げられる。ここでいうポリオルガノハイドロジェンシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するシロキサン化合物を指す。その構造について具体的に示すと、

【0022】

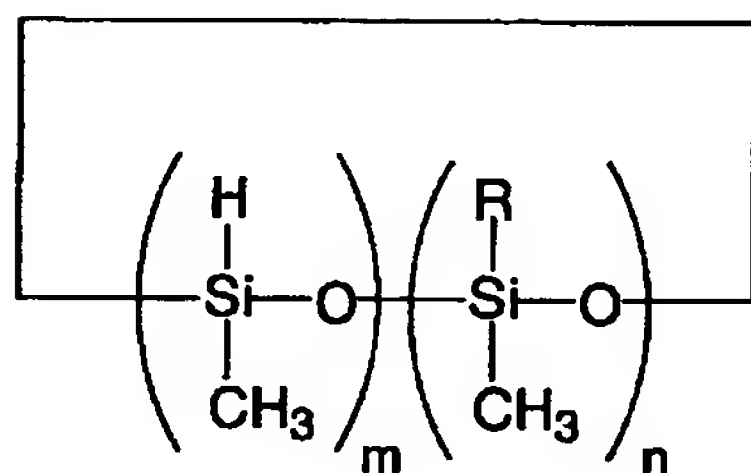
【化1】



($2 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($0 < m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n < 18$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

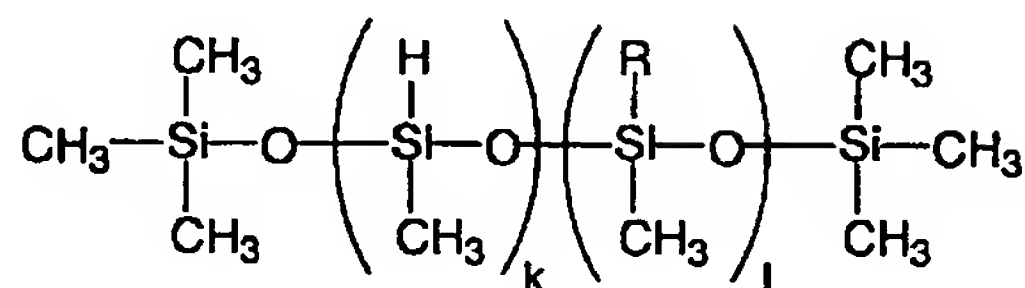
【0023】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。

【0024】また、これら(B)成分の使用にあたっては、(A)成分や(C)成分、(D)成分との相溶性、あるいは系中における分散安定性がよいものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、(B)成分として上記各成分との相溶性の低いものを使用すると、相分離が起こり硬化不良を引き起こすことがある。また、分散性助剤として、微粉末シリカ等の粒径の小さいフィラーを配合してもよい。さらに、得られる導電性のゴム状弾性体のタックや強度を改善するために、2種以上の硬化剤を併用してもよい。この場合、分子中に2～5個のヒドロシル基を有する化合物が少なくとも1種類含有されていればよく、併用する硬化剤には特に制限はない。

【0025】(B)成分として、(A)成分、(C)成分、(D)成分との相溶性、あるいは分散安定性が比較的良好なものとして具体的に示すと、

【0026】

【化2】



($2 \leq k \leq 5$ 、 $0 < l < 5$ 、Rは炭素数8以上の炭化水素基) 【0027】が挙げられる。

【0028】本発明における(B)成分の使用量としては、(A)成分のアルケニル基の総量に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.8～5.0当量となるように使用することが好ましい。上記(A)成分のアルケニル基総量に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.8当量に満たない場合は、架橋が不十分となる。また、5.0当量を超える場合には、硬化後に残留するケイ素原子結合水素原子の影響により物性が大きく変化することが問題となる。特にこの影響を抑制したい場合には、(A)成分のアルケニル基の総量に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子が1.0～2.0当量となるように(B)成分を用いることが好ましい。

【0029】本発明の硬化性導電性組成物における

(C) 成分は、飽和炭化水素系重合体またはポリオキシアルキレン系重合体を主成分とする本発明の硬化性導電性組成物から得られるゴム状弾性体に導電性を付与するための成分である。この導電性付与物質としては、カーボンブラックや金属酸化物、金属微粉末、さらには、第4級アンモニウム塩、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などを有する有機化合物もしくは重合体、エーテルエステルイミド、もしくはエーテルイミド重合体、エチレンオキサイドーエピハロヒドリン共重合体、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどで代表される導電性ユニットを有する化合物、または高分子化合物などの帯電防止剤といった化合物などが挙げられる。上記カーボンブラックの例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、オイルブラックなどが挙げられる。

【0030】これらカーボンブラックをはじめとする導電性付与物質の種類、粒径等に制限はないが、本発明の硬化性導電性組成物から得られる導電性のゴム状弾性体の抵抗領域が $10^5 \Omega \text{cm} \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ となるように添加することが好ましい。(C) 成分の添加量は、

(A) 成分の重合体100重量部に対し0.1~200重量部、さらには1~100重量部用いることが好ましい。添加量が少なすぎると、硬化後の導電性組成物の導電性にバラツキが出やすくなり、また、添加量が多すぎると組成物の流動性が損なわれ、加工性の低下を招くことになる。

【0031】なお、用いる導電性付与物質の種類あるいは添加量によっては、ヒドロシリル化反応を阻害するものがあるため、導電性付与物質のヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。

【0032】本発明の(D)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体〔例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$ 〕；白金-ホスフィン錯体〔例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ 〕；白金-ホスファイト錯体〔例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)〕、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/$

Al_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等が好ましい。

【0033】(D)成分の触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モルの範囲で用いるのがよい。更に好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モルの範囲で用いるのがよい。ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して 10^{-1} モル以上用いない方がよい。

【0034】本発明の硬化性組成物は、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するヒドロシリル基(Si-H基)の付加反応によって硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。

【0035】また、本発明の硬化性導電性組成物には、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチルー1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、エチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチルー1-ブチルー3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0036】また、本発明の硬化性導電性組成物には、必要に応じて、各種支持体(金属芯、プラスチックフィルム、金属ホイル、紙など)に対する接着性を向上させるための接着付与剤、粘着付与樹脂を添加することができる。接着付与剤の例としては、各種シランカップリング剤やエポキシ樹脂等が挙げられる。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きく使いやすい。但し、使用できるシランカップリング剤としてこれらに限定されるもの

ではない。また、シランカップリング剤やエポキシ樹脂と併用してこれらの反応触媒を添加することができる。これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。また、粘着付与樹脂には特に限定はなく、通常、粘着付与剤として使用されるものを使用できる。具体例としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂などが挙げられる。これらの中では、テルペン系樹脂、石油樹脂が特に相溶性がよく、粘着特性が良好であるので好ましい。また、本発明の硬化性導電性組成物には、各種充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、溶剤、シリコン化合物を適宜添加してよい。前記充填剤の具体例としては、シリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウムなどが挙げられる。これらの充填剤の中では、特にシリカ微粉末、とりわけ粒子径が50～70nm（BET比表面積が50～380m²/g）程度の微粉末シリカが好ましく、その中でも表面処理を施した疎水性シリカが、強度を好ましい方向に改善する働きが大きいので特に好ましい。

【0037】また、本発明の硬化性導電性組成物には、粘度や硬度を調整したり、抵抗値を安定化する目的で軟化剤、可塑剤を添加してもよい。軟化剤、可塑剤の使用量は（A）成分100重量部に対して、150重量部以下が好ましい。それ以上の添加量になると、ブリード等の問題を生じる可能性がある。

【0038】上記のような本発明に係る硬化性導電性組成物を用い、液状射出成形、押し出し成形、プレス成形等により導電性材料を成形できるが、組成物が液状である点および生産性の点からも液状射出成形が好ましい。

【0039】また、本発明に係る導電性ゴムローラーは、弾性体として上記のような硬化性導電性組成物を用いて製造されるものであり、電子写真機やプリンターが有する各種ローラー、例えば帯電ローラー、現像ローラー、転写ローラー、給紙ローラー、クリーニングローラー、定着用の加圧ローラー等に好適である。

【0040】上記導電性ゴムローラーの製造方法は、特

に限定されず、従来公知の各種ローラーの成型方法を用いることができる。例えば、中心にSUS製の金属製シャフトを設置した金型に、上記の硬化性導電性組成物を押出成型、プレス成型、射出成型、反応射出成型

（RIM）、液状射出成型（LIMS）、注成型等の各種成型法により成型し、適当な温度、時間で加熱硬化させることでシャフトのまわりに導電性弾性層を成型する。この場合、前記硬化性導電性組成物は、半硬化後、後硬化させてもよい。更に必要に応じて前記導電性弾性層の外側に単又は複数層を設けてもよい。例えば、前記導電性弾性層の上から、表面層を構成する樹脂をスプレー塗布、ディップ塗布などにより所定の厚みに塗布し、所定の温度で乾燥、硬化させるなどして表面層が設けられる。

【0041】上記導電性ゴムローラーの抵抗としては、ローラー抵抗が10⁷～10¹¹Ωの範囲のものは例えば転写ローラーとして、ローラー抵抗が10³～10⁹Ωの範囲のものは例えば現像ローラーとして、更にはローラー抵抗が10⁵～10¹⁰Ωの範囲のものは例えば帯電ローラーとしての用途に用いることができる。なお、このローラー抵抗は、上記硬化性導電性組成物における

（C）成分である導電性付与物質の配合量により、目的とする範囲に調整することができる。ここで、ローラー抵抗とは、ローラーを金属プレートに水平に当てて、ローラーの導電性シャフトの両端部の各々に500gの荷重を金属プレート方向に加え、シャフトと金属プレート間に直流電圧100ボルトを印加して測定される値である。

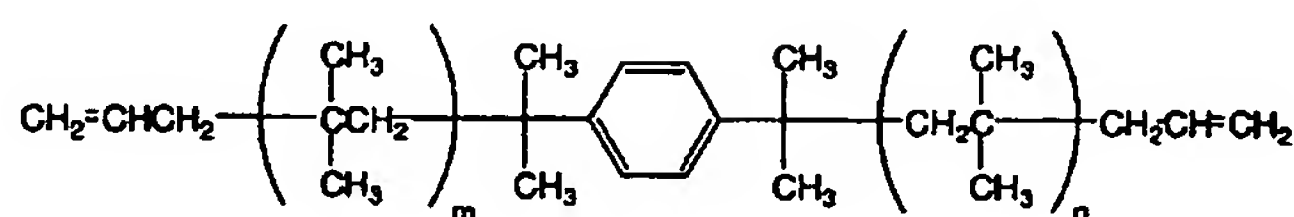
【0042】

【実施例】以下の実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0043】（実施例1）（A）成分としては、特開平8-134220号公報に製造例3として記載されている方法に準じて合成した下記の構造を示す化合物A（分析値は表1に示す）を使用した。

【0044】

【化3】



（m、nは整数）

：化合物A

【0045】

【表1】

分析項目	測定方法	測定値
数平均分子量 (M _n)	GPC	10400
重量平均分子量 (M _w)	GPC	12100
分散度	GPC	1.2
末端官能基数	¹ H-NMR	2.0

注1) GPC測定値はポリスチレン換算

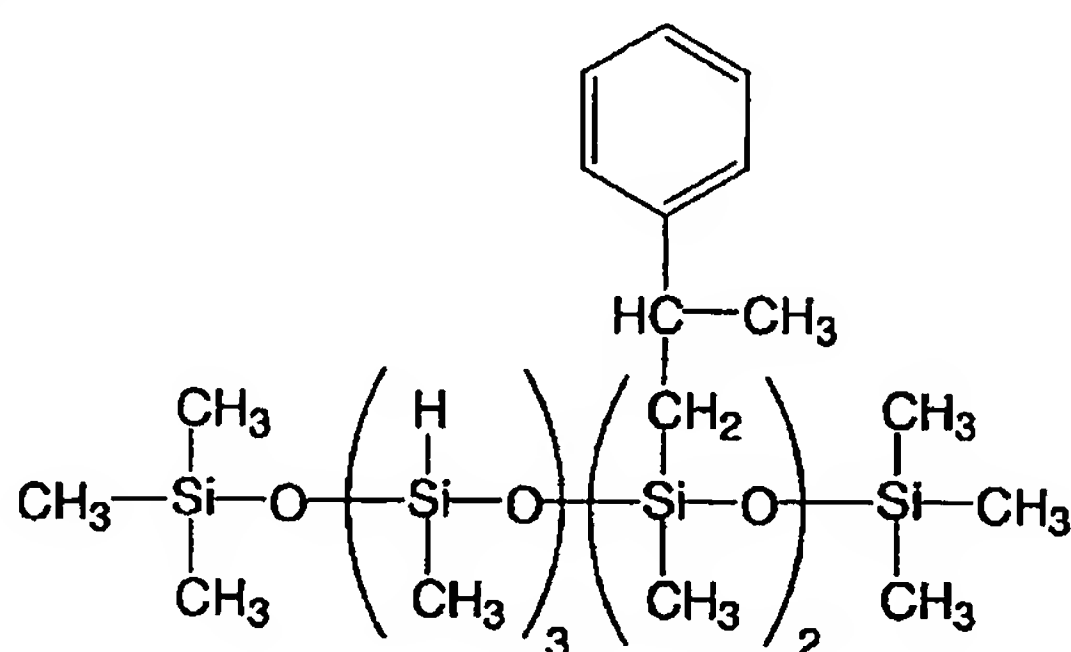
注2) ¹H-NMR測定による末端官能基数は、開始剤残基に対する末端官能基数を示す。

【0046】まず、(A)成分100重量部に対して、(C)成分としてカーボンブラック（旭カーボン社製 #35）14重量部、及び酸化防止剤としてMARK AO-50（旭電化製）1重量部を混合し、ロールにて

3回混練した。ついで、この混合物に (B) 成分として下記に構造を示す化合物B1

【0047】

【化4】



【0048】を、(B)成分の化合物B1のケイ素原子結合水素原子が(A)成分のアルケニル基総量に対して2当量となるように、(A)成分100重量部に対し9.1重量部混合した。更に、(D)成分としてビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(17.9×10⁻⁵mmol/μl、キシレン溶液)を白金が(A)成分のアルケニル基量のモル数に対して5×10⁻⁴当量及び保存安定性改良剤として2-フェニル-3-ブチン-2-オールを白金に対し300モル当量を秤量し、均一混合した。該組成物を80℃に加温した後、真空脱泡攪拌装置（シーテック（株）製）で10分間脱泡を行った。この組成物をテフロンシートを敷いたアルミの金型枠に充填した後、熱風乾燥機中で150℃、30分間加熱した。また、得られたシート状硬化物の硬度および体積抵抗率を温度23℃、湿度65±5%の条件下で測定した。配合表及び結果を表2に示す。

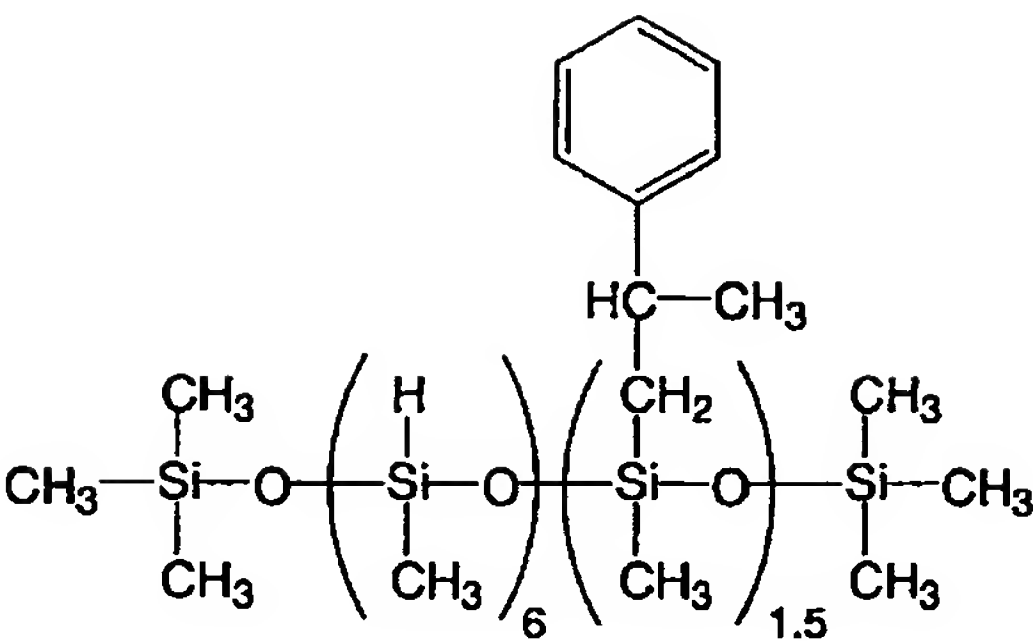
【0049】（実施例2）(A)成分である化合物Aの100重量部に対し、可塑剤として炭化水素系プロセスオイル（出光石油化学製 PW-380）を50重量部、(C)成分としてカーボンブラック（旭カーボン社製 #35）20重量部、及び酸化防止剤としてMARK AO-50（旭電化製）1重量部を混合し、ロールにて3回混練した。この組成物に (B) 成分として化合

物B1を(A)成分100重量部に対し9.1重量部混合した。更に、(D)成分としてビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(17.9×10⁻⁵mmol/μl、キシレン溶液)を白金が(A)成分のアルケニル基量のモル数に対して5×10⁻⁴当量及び保存安定性改良剤として2-フェニル-3-ブチン-2-オールを白金に対し300モル当量を秤量し、均一混合した。該組成物を80℃に加温した後、真空脱泡攪拌装置（シーテック（株）製）で10分間脱泡を行った。この組成物をテフロンシートを敷いたアルミの金型枠に充填した後、熱風乾燥機中で150℃、30分間加熱した。また、得られたシート状硬化物の硬度および体積抵抗率を温度23℃、湿度65±5%の条件下で測定した。配合表及び結果を表2に示す。

【0050】（比較例1）実施例1記載の処方において、(B)成分を下記に構造を示す化合物B2に変え、実施例1と同様に (B) 成分である化合物B2のヒドロシリル基が(A)成分のアルケニル基総量に対して2当量となるように、(A)成分100重量部に対し5.3重量部混合した以外は実施例1と同様にして、シート状硬化物を得た。

【0051】

【化5】



【0052】得られたシート状硬化物の硬度および体積抵抗率を温度23℃、湿度65±5%の条件下で測定した。配合表及び結果を表2に示す。

【0053】
【表2】

		実施例 1		実施例 2		比較例 1	
(A) 成分	化合物 A	g	100	100	100	100	100
(B) 成分	化合物 B 1	g	9.1	9.1			
	化合物 B 2	g				5.3	
可塑剤	PW-380	g		50			
(C) 成分	#35	g	14	20			14
(D) 成分	Pt(ビニル)トリチン錯体	μL	57	57			57
保存安定性改良剤	2-フェニル-3-ブチン-2-オール	g	0.4	0.4			0.4
酸化防止剤	MARK AO-50	g	1	1			1
硬度 (JIS-A)		°	12	4			28
体積抵抗率		Ωcm	2.3x10 ⁸	2.4x10 ⁸			5.7x10 ⁷

化合物 B 2
【0054】

【発明の効果】本発明の硬化性導電性組成物は、多量のオイル等を用いることなく得られるゴム状弾性体を低硬度化することができる。従って、この硬化性導電性組成物を弾性体として用いることにより、低硬度の導電性ゴムローラーを得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D 5 G 3 0 7
15/16		15/16	
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20	Z
1/24		1/24	Z
5/16		5/16	
(72) 発明者 高瀬 純治		F ターム (参考)	2H003 CC05
兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 80 鐘			2H032 AA05
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所			2H077 AD06 FA21 FA25
内			4J002 BB18W CH02W CP04X DA036
			DA066 DE046 DE197 EW067
			EW137 EX037 FD116 FD207
			5G301 DA18 DA42 DD10
			5G307 HA01 HB01 HC01